

**PLATE MAKING METHOD FOR PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE**

**Patent number:** JP11119419  
**Publication date:** 1999-04-30  
**Inventor:** KAWACHI IKUO  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** G03F7/004; G03F7/004; B41C1/055; B41N1/14;  
G03F7/00; G03F7/039  
- **european:**  
**Application number:** JP19970285755 19971017  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP11119419**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a plate making method for planographic printing plate for IR laser improved in low image forming ability of a recording layer using a high molecular compd. soluble in an aq. alkali soln., not limited in handling place, less liable to the lowering of the developability after storage, and capable of a direct photomechanical process.

**SOLUTION:** A planographic printing plate with a photosensitive layer formed on the hydrophilic substrate by coating with a positive type photosensitive compsn. for IR laser is exposed with IR laser and developed with an aq. alkali soln. The photosensitive compsn. contains a high molecular compd. (A) soluble in the aq. alkali soln. and having at least one function group selected from among phenolic hydroxyl, sulfonamido and active imido groups, a compd. (B) which lowers the alkali solubility of the compound A by compatibility with the compound A and reduces its solubility lowering action by heating, a compd. (C) which absorbs light and generates heat and a cyclic acid anhydride (D). One compd. having both the characteristics of the component B, C, e.g. a cyanine dye may be used in place of the component B, C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-119419

(43)公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1
	5 0 5	5 0 5
B 4 1 C 1/055	5 0 1	B 4 1 C 1/055 5 0 1
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-285755

(22)出願日 平成9年(1997)10月17日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 河内 幾生

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57)【要約】

もよい。

【課題】 アルカリ水溶液可溶性高分子化合物を用いた記録層の画像形成性の低さを改善し、取扱い場所に制限がなく、且つ、保存後の現像性の低下が少ないダイレクト製版可能な赤外線レーザー用平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 親水性支持体上に、以下の(A)～(D)を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を塗布してなる感光層を有する平版印刷版を、赤外線レーザーで露光する工程と、アルカリ水溶液で現像する工程とを含むことを特徴とする。(A)官能基(a-1)～(a-3)のうち少なくとも1つを有するアルカリ水可溶性高分子化合物、(a-1)フェノール性水酸基、(a-2)スルホンアミド基、(a-3)活性イミド基、(B)アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該化合物のアルカリ水への溶解性を低下させ、且つ、加熱により溶解性低下作用が減少する化合物、(C)光を吸収して発熱する化合物、(D)環状酸無水物。ここで、(B)成分と(C)成分に換えて、双方の特性を有するシアニン染料の如き一つの化合物を用いて

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性支持体上に、以下の(A)～(D)を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を塗布してなる感光層を有する平版印刷版を、赤外線レーザーで露光する工程と、アルカリ水溶液で現像する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製版方法。

(A) 以下の官能基(a-1)～(a-3)のうち少なくとも1つを有するアルカリ水可溶性高分子化合物の1種以上。

(a-1) フェノール性水酸基、

(a-2) スルホンアミド基、

(a-3) 活性イミド基。

(B) 該アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物。

(C) 光を吸収して発熱する化合物。

(D) 環状酸無水物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料の製版方法に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物からなる感光層を設けた平版印刷版の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】コンピュータのデジタルデータから平版印刷版を直接製版するシステムとしては、レーザー光を応用したものが注目されている。近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。このため、デジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【0003】従来公知のダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料においては、アルカリ水溶液可溶性高分子化合物として、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂が用いられている。例えば、この様な記録材料として、特開平7-285275号公報において、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等を添加した画像記録材料を提案している。これらの画像記録材料では、画像部ではオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るように

なって、画像を形成する。このような画像記録材料では、オニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、可視領域に光吸収域(350～500nm)を有するため、取扱い場所は黄色燈下に制限されるという不便があり、また、熱によりオニウム塩等が分解することにより非画像部を形成するため、これらが分解するのに十分なエネルギーを付与する必要がある、さらに分解したオニウム塩がノボラック樹脂と再結合する反応が避け難く、感度の向上に限界があった。そこで本発明者らは、最近特定のフェノール樹脂等のアルカリ水溶液可溶性高分子化合物と特定の赤外線吸収剤とを組み合わせた感光性組成物が赤外線レーザーの露光により良好なポジ型平版印刷版を得られることを見いだした。これらは可視光で扱うことができ、高感度ではあるが、露光前の保存期間が長くなると感度、現像性が低下するという問題が未だ残っていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、アルカリ水溶液可溶性高分子化合物を用いた記録層の画像形成性の低さを改善し、取扱い場所に制限がなく、且つ、保存後の現像性の低下が少ないダイレクト製版用の赤外線レーザー用平版印刷版の製版方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、特定の感光層に酸無水物を組み合わせることにより感光性平版印刷版の経時性が大幅に改善され、赤外線レーザーにより容易に優れた平版印刷版の製版をなしうることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の平版印刷版の製版方法は、親水性支持体上に、以下の(A)～(D)を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を塗布してなる感光層を有する平版印刷版を、赤外線レーザーで露光する工程と、アルカリ水溶液で現像する工程とを含むことを特徴とする。

(A) 以下の官能基(a-1) フェノール性水酸基、(a-2) スルホンアミド基、(a-3) 活性イミド基、から選択される少なくとも1つの基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の1種以上、(B) 該アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、(C) 光を吸収して発熱する化合物、(D) 環状酸無水物。また、ここで、(B) アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C) 光を吸収して熱を発生する機能を持つ化合物とに換えて、双方の特性を有する一つの化合物を含有してもよい。

【0006】本発明においては、(A) アルカリ水可溶性高分子化合物に、(B) 分子内に該アルカリ水可溶性

10

20

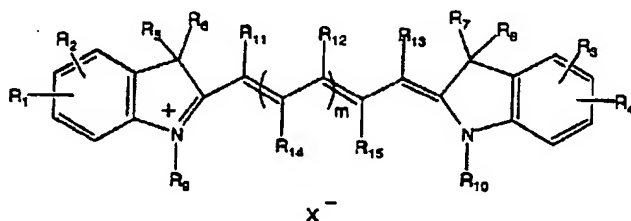
30

40

50

高分子化合物と相互作用する基を有し、該高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C) 光を吸収して発熱する化合物と、を組み合わせることにより、(B) 該アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物が、塗膜形成時には、(A) アルカリ水可溶性高分子化合物と均一に相溶して、均一の記録層(塗布層)を形成し、(A) 成分のアルカリ水への溶解性を低下させるが、この感光層を赤外線レーザの照射による露光工程に付することにより、露光部分において(C) 光を吸収して発熱する化合物が発熱し、(A) 成分と(B) 成分とが分離し、相互作用による溶解阻止能を低下させ、現像工程において、現像液であるアルカリ水溶液によって露光部分が容易に除去されて、良好な画像形成、即ち製版が行われる。ところが、このような感光性組成物は、経時的に現像性が低下する現象が見られる。これは感光性組成物\*

一般式(1)



【0009】式中、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、 $R_5$  と  $R_2$  ;  $R_3$  と  $R_4$  はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。 $R_5 \sim R_{10}$  は、それぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基を表し、 $R_{11} \sim R_{13}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、ここで、 $R_{12}$  は、 $R_{11}$  又は  $R_{13}$  と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$  の場合は、複数の  $R_{12}$  同士が結合して環構造を形成していてもよい。また、 $R_{14} \sim R_{15}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、 $R_{14}$  は  $R_{15}$  と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$  の場合は、複数の  $R_{14}$  同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $m$  は1~8の整数を表す。 $X^-$  はアニオンを表す。

【0010】上記化合物は、光を吸収して熱を発生する性質を有し、しかも700nm~1200nmの赤外域に吸収域をもち、さらにアルカリ水可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であるために該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ水可溶性を制御しうるため、本発明に好適に用いることができる。

\*を支持体上に塗布した後、経時すると感光層中に残存する溶剤が徐々に減少し、それによっても塗膜の層構成が変化するために現像性が低下するものと思われる。また、この塗布層中に含まれる(D) 環状酸無水物は、塗布後、経時により徐々に加水分解をおこして2価のカルボン酸を生成し、この分解生成物は現像性を向上させるため、溶媒の減少による現像性の低下を効果的に防止すると考えられる。

【0007】本発明においては、(B) アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C) 光を吸収して発熱する化合物とに換えて、双方の特性を有する一つの化合物を含有することもでき、その化合物としては、例えば、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。

【0008】

【化1】

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明に係る製版方法に用いられる平版印刷版原版の感光層に用いられる(D) 環状酸無水物とは、無水フタル酸の如く、環状構造を有する酸無水物であればいずれも使用することができるが、具体的には、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などを好ましく用いることができる。(D) 環状酸無水物の添加量は、0.5~20重量%が好ましく、1~10重量%の範囲がより好ましい。添加量が20重量%を超えると、環状酸無水物の加水分解による感度変動が大きくなりすぎ、0.5重量%未満では効果が不充分であり、いずれも好ましくない。

【0012】本発明に使用される(A) アルカリ水溶液可溶性高分子化合物は、以下の官能基(a-1) フェノール性水酸基、(a-2) スルホンアミド基、(a-3) 活性イミド基のいずれかを分子内に有する高分子化合物であるが、好ましくは、(a-1) フェノール性水

酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂（以下、「フェノール性水酸基を有する樹脂」という。）と、前記（a-1）から（a-3）の官能基うち少なくとも一つを共重合成分として10モル%以上含む共重合体（以下、「特定の共重合体」という。）も好ましく用いることができる。

【0013】（a-1）フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（m-, p-, またはm-/p-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂やビロガロールアセトン樹脂を挙げることができる。

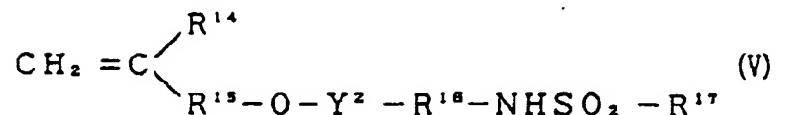
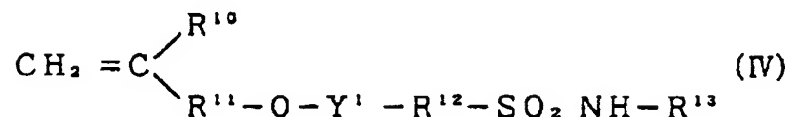
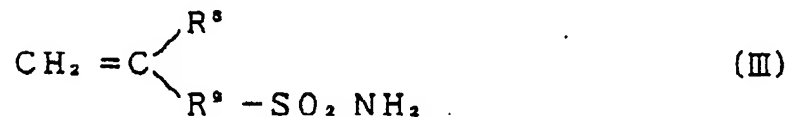
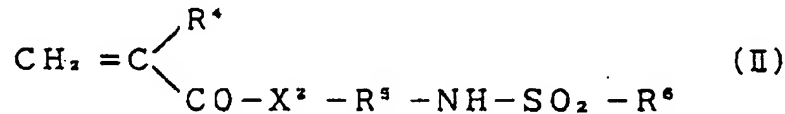
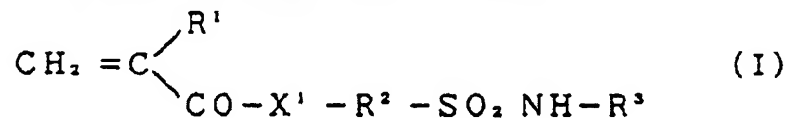
【0014】これらのフェノール性水酸基を有する樹脂は、重量平均分子量が500~20000で数平均分子量が200~10000のものが好ましい。更に、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オク\*

\*チルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0015】（a-2）スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである（a-2）スルホンアミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式（I）~（V）で示される化合物が挙げられる。

【0016】

【化2】



【0017】式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はそれぞれ-O-又は-NR'-を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子又は-CH<sub>3</sub>を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>16</sup>はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキ

レン基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリーレン基又はアラルキル基を示す。また、R<sup>6</sup>、R<sup>17</sup>は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル

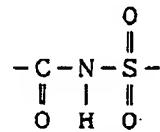
基、アリール基、アラルキル基を示す。 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は水素原子又は $-CH_3$ を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{11}$ はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $Y^1$ 、 $Y^2$ はそれぞれ単結合または $-CO-$ を表す。

【0018】具体的には、 $m$ -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 $N$ -( $p$ -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0019】(a-3)活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものであり、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(a-3)活性イミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、下記の式で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。

【0020】

【化3】



【0021】このような化合物としては、具体的には、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0022】また、本発明に係る(A)アルカリ水可溶性高分子化合物としては、前記(a-1)から(a-3)の官能基を含むモノマーを主要構成単位とする高分子化合物及びこれらの混合物の他、前述の如く、(a-1)フェノール性水酸基を有する樹脂と、前記(a-1)から(a-3)のうち少なくとも一つを共重成分として10モル%以上含む共重合体を用いることができる。以下、この共重合体について説明する。

【0023】ここで、(a-1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、 $m$ -クレゾールホルムアルデヒド樹脂等が挙げられるが、この高分子化合物に(a-1)フェノール性水酸基を有する別のモノマーを共重合させることもでき、この共重成分としての(a-1)に該当するモノマーとは、それぞれフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシステレンからなるモノマーである。このような化合物としては、具体的には、 $N$ -(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、 $N$ -(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、 $o$ -ヒドロキシフェニルアクリレート、 $m$ -ヒド

ロキシフェニルアクリレート、 $p$ -ヒドロキシフェニルアクリレート、 $o$ -ヒドロキシフェニルメタクリレート、 $m$ -ヒドロキシフェニルメタクリレート、 $p$ -ヒドロキシフェニルメタクリレート、 $o$ -ヒドロキシステレン、 $m$ -ヒドロキシステレン、 $p$ -ヒドロキシステレン等を好適に使用することができる。

【0024】また、同様に前記(a-2)スルホンアミド基を有するモノマーや(a-3)活性イミド基を有するモノマーも共重成分として用いることができる。

【0025】本発明に用い得るアルカリ水可溶性共重合体は、前記(a-1)から(a-3)のうち少なくとも一つを共重成分として10モル%以上含んでいることが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重成分が10モル%より少ないと、フェノール性水酸基を有する樹脂との相互作用が不十分となり共重成分を用いる場合の利点である現象ラチチュードの向上効果が不充分となる。また、この共重合体には、前記(a-1)から(a-3)以外の他の共重成分を含んでもよい。

【0026】他の共重成分としては、例えば、下記(1)~(12)に挙げるモノマーを用いることができる。

(1)例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(2)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、 $N$ -ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、 $N$ -ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4)アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -メチロールアクリルアミド、 $N$ -エチルアクリルアミド、 $N$ -ヘキシルメタクリルアミド、 $N$ -シクロヘキシルアクリルアミド、 $N$ -ヒドロキシエチルアクリルアミド、 $N$ -フェニルアクリルアミド、 $N$ -ニトロフェニルアクリルアミド、 $N$ -エチル- $N$ -フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(5)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテ

10

20

30

40

50

ル類。

【0027】(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0028】本発明において(A)アルカリ水可溶性高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に係わらず、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000~300000、数平均分子量が800~250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。

【0029】前記(a-1)フェノール性水酸基を有する樹脂が前記特定の共重合成分と共重合体を構成する場合、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることがより好ましい。

【0030】これら(A)アルカリ水可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、全印刷版材料固形分中、30~99重量%、好ましくは40~95重量%、特に好ましくは50~90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性の高分子化合物の添加量が30重量%未満であると記録層の耐久性が悪化し、また、99重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0031】(B)該アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物とは、(A)アルカリ水可溶性高分子化合物との相溶性が良好であって、均一な混合液を形成し得るとともに、分子内に存在する水素結合性の基等の官能基の働きにより、(A)成分と均一に混合された塗布液により形成された記録層にあって、(A)成分である高分子化合物との相互作用により、(A)成分のアルカリ水可溶性を抑制する機能を有する化合物を指す。

また、この化合物は加熱によりこの溶解性低下作用が消滅するが、(B)成分自体が加熱により分解する化合物である場合、先に述べたように、分解に十分なエネルギーがレーザーの出力や照射時間等の条件によって付与されなかった場合、溶解性の抑制作用の低下が不充分であり、感度が低下するおそれがあるため、(B)成分の熱分解温度は150℃以上であることが好ましい。

【0032】本発明に用いられる好適な(B)成分としては、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等、前記(A)成分と相互作用する化合物が挙げられる。

【0033】(B)成分は、先に述べた如く(A)成分との相互作用を考慮して適宜選択されるべきであり、具体的には、例えば、(A)成分としてノボラック樹脂を単独で用いる場合、下記に例示するシアニン染料Aなどが好適に使用される。

【0034】(A)成分と(B)成分との配合比は、通常、99/1~75/25の範囲であることが好ましい。99/1よりも(B)成分が少ない場合、(A)成分との相互作用が不充分となり、アルカリ水可溶性を阻害できず、良好な画像形成ができ難い。また、75/25よりも(B)成分が多い場合、相互作用が過大であるため著しく感度が低下し、いずれも好ましくない。

【0035】本発明において、(C)光を吸収して発熱する化合物とは、700以上、好ましくは750~1200nmの赤外域に光吸収域があり、この波長の範囲の光において、光/熱変換能を発現するものを指し、具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料もしくは染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0036】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレンおよびベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0037】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカッ

ブリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0038】顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、ボールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0039】染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0040】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0041】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載

のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているビリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等は特に好ましく用いられる。

【0042】また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式

(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの顔料もしくは染料は、印刷版材料全固形分に対し $0.01$ ~ $50$ 重量%、好ましくは $0.1$ ~ $10$ 重量%、染料の場合特に好ましくは $0.5$ ~ $10$ 重量%、顔料の場合特に好ましくは $3.1$ ~ $10$ 重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が $0.01$ 重量%未満であると感度が低くなり、また $50$ 重量%を越えると感光層の均一性が失われ、記録層の耐久性が悪くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料もしくは顔料と結着樹脂は同一の層が好ましいが、別の層でも構わない。

【0043】本発明においては、(B)アルカリ水可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C)光を吸収して発熱する化合物とに換えて、双方の特性を有する一つの化合物(以下、適宜、(B+C)成分と称する)を含有することもでき、その化合物としては、例えば、前記一般式(I)で表されるものが挙げられる。

【0044】前記化合物[(B+C)成分]は、光を吸収して熱を発生する性質(即ち、(C)成分の特性)を有し、しかも $700\text{nm}$ ~ $1200\text{nm}$ の赤外域に吸収域をもち、さらにアルカリ水可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ水可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する(即ち、(B)成分の特性を有する)ために該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ水可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

【0045】前記一般式(I)中、 $R_1$ ~ $R_4$ は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シク

ロアルキル基、アリール基を表し、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、 $R_1 \sim R_4$ としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基を表し、ここで、 $R_5 \sim R_{10}$ としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0046】 $R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、ここで、 $R_{12}$ は、 $R_{11}$ 又は $R_{13}$ と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の $R_{12}$ 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R_{12}$ 同士が結合してなるシクロベンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は1~8の整数を表し、好ましくは1~3である。 $R_{14} \sim R_{15}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、 $R_{14}$ は $R_{15}$ と結合し

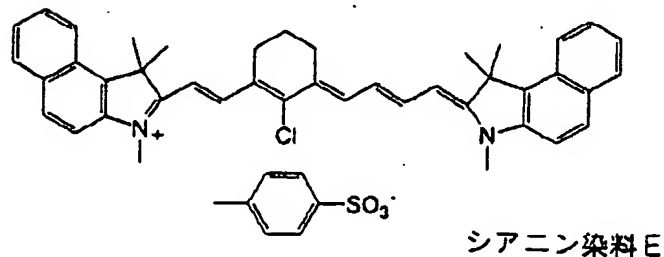
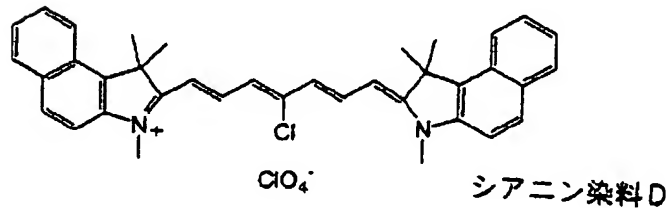
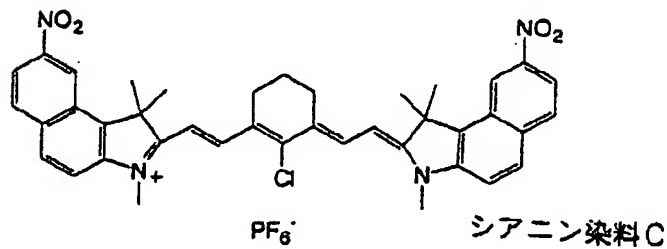
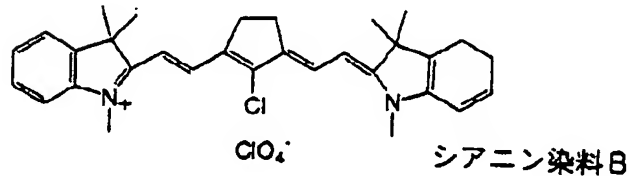
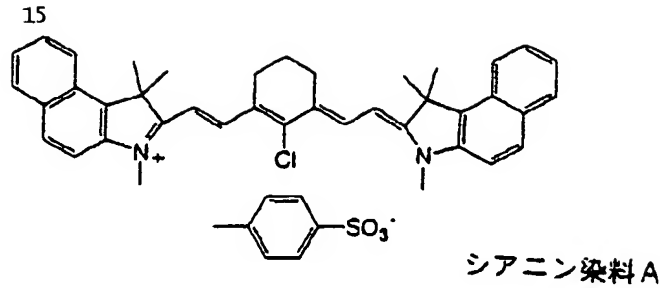
て環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の $R_{14}$ 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R_{14}$ 同士が結合してなるシクロベンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は1~8の整数を表し、好ましくは1~3である。

【0047】前記一般式(1)において、 $X^-$ で示されるアニオンの具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0048】前記一般式(1)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例に制限されるものではない。

【0049】

【化4】



【0050】本発明において、(B)成分、(C)成分に換えて、前記のシアニン染料の如く双方の特性を兼ね備える化合物〔(B+C)成分〕を用いる場合、この化合物の添加量は、(A)成分に対して、99/1~70/30の範囲が感度の観点から好ましく、99/1~75/25の範囲がより好ましい。

【0051】本発明に係るポジ型感光性組成物には更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、

4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、

テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記のフェノール類および有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0052】また、本発明における印刷版材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0053】本発明における印刷版材料中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0054】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエン化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリス

タルバイオレット(C142555)、メチルバイオレット(C142535)、エチルバイオレット、ローダミンB(C1145170B)、マラカイトグリーン(C142000)、メチレンブルー(C152015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。さらに、膜強度向上のため、長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸アミド等を添加してもよい。

【0055】本発明の製版方法を適用し得る画像記録材料は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。本発明における感光層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全印刷版材料の0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0056】本発明に使用される支持体としては、寸度

的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0.1 mm ~ 0.6 mm 程度、好ましくは 0.15 mm ~ 0.4 mm、特に好ましくは 0.2 mm ~ 0.3 mm である。

【0057】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭 54-63902 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が

用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0058】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が 1 ~ 80 重量%溶液、液温は 5 ~ 70 °C、電流密度 5 ~ 60 A/dm<sup>2</sup>、電圧 1 ~ 100 V、電解時間 10 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は 1.0 g/m<sup>2</sup> より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第 2,714,066 号、同第 3,181,461 号、第 3,280,734 号および第 3,902,734 号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭 36-22063 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第 3,276,868 号、同第 4,153,461 号、同第 4,689,272 号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0059】本発明に係る画像記録材料は、親水性の支持体上にポジ型の印刷版材料を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2 種以上混合して用いてもよい。

【0060】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の

有機化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。本発明の画像記録材料には、必要に応じて感光層の上に保護層を設けてもよい。保護層成分としては、ポリビニルアルコールや通常の感光性平版印刷版に用いられるマツト材料等が挙げられる。

【0061】上記のようにして作成されたポジ型画像記録材料は、通常、像露光、現像処理を施される。本発明に係る前記感光層は、赤外線レーザーによりポジ型の画像形成が可能であるという利点を有するものであり、従って、露光工程（像露光工程）において、像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域において、700nm以上の発光波長を持つ光源が好ましい。本発明の製版方法における光源は、好ましくは700~1200nmの発光波長の赤外線の照射が可能な固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0062】本発明の製版方法において現像工程で用いられる現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸

化珪素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0063】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤があげられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いた現像工程を経た印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版の製版方法における後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0064】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0065】本発明の製版方法により得られた感光性平版印刷版の後処理について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に、なお不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-17482号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのちに現像する方法も利用できる。

【0066】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満したバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0067】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8 g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0068】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0070】〔（A）成分共重合体の合成〕

合成例1（共重合体1）

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコにメタクリル酸31.0g（0.36モル）、クロロギ酸エチル39.1g（0.36モル）及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g（0.36モル）を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0071】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g（0.30モル）を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500ml\*

下塗り液

\*1でスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミドの白色固体が得られた（収量46.9g）。

【0072】次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100ml三ツ口フラスコに、N-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミド5.04g（0.0210モル）、メタクリル酸エチル2.05g（0.0180モル）、アクリロニトリル1.11g（0.021モル）及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」（和光純薬（株）製）0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミド5.04g、メタクリル酸エチル2.05g、アクリロニトリル1.11g、N,N-ジメチルアセトアミド20g及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの共重合体1の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ53,000であった。

【0073】合成例2（共重合体2）

合成例1の重合反応において、N-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミド5.04g（0.0210モル）をN-（p-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド3.72g（0.0210モル）に変えた以外は、合成例1と同様に重合反応を行い、重量平均分子量（ポリスチレン標準）47,000の共重合体2を得た。

【0074】〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0075】

25	26
$\beta$ -アラニン	0.5 g
メタノール	95 g
水	5 g

【0076】実施例1  $\ast^2$  になるよう塗布し、平版印刷版を得た。

得られた基板に以下の感光液1を塗布量が1.8 g/m $\ast$  【0077】

#### 感光液1

m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、 重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)	
〔(A)成分〕	1.0 g
シアニン染料A〔(B+C)成分〕	0.2 g
テトラヒドロ無水フタル酸〔(D)成分〕	0.05 g
ビクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレン スルホン酸アニオンにした染料	0.02 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.05 g
$\gamma$ -ブチルラクトン	3 g
メチルエチルケトン	8 g
1-メトキシ-2-プロパノール	7 g

【0078】実施例2  $\ast^2$  になるよう塗布し、平版印刷版を得た。

得られた基板に以下の感光液2を塗布量が1.8 g/m $\ast 20$

#### 感光液2

共重合体1〔(A)成分〕	1.0 g
シアニン染料B〔(B+C)成分〕	0.1 g
テトラヒドロ無水フタル酸〔(D)成分〕	0.05 g
p-トルエンスルホン酸	0.002 g
ビクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレン スルホン酸アニオンにした染料	0.02 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.05 g
$\gamma$ -ブチルラクトン	8 g
メチルエチルケトン	8 g
1-メトキシ-2-プロパノール	4 g

【0079】実施例3  $\star^2$  になるよう塗布し、平版印刷版を得た。

得られた基板に以下の感光液3を塗布量が1.8 g/m $\star$

#### 感光液3

共重合体2〔(A)成分〕	1.0 g
シアニン染料B〔(B+C)成分〕	0.1 g
テトラヒドロ無水フタル酸〔(D)成分〕	0.05 g
p-トルエンスルホン酸	0.002 g
ビクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレン スルホン酸アニオンにした染料	0.02 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.05 g
$\gamma$ -ブチルラクトン	8 g
メチルエチルケトン	8 g
1-メトキシ-2-プロパノール	4 g

【0080】実施例4  $\star^2$  になるよう塗布し、平版印刷版を得た。

得られた基板に以下の感光液4を塗布量が1.8 g/m $\star$

#### 感光液4

m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、

27

28

重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)

〔(A)成分〕	0.3g
共重合体1〔(A)成分〕	0.7g
ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン〔(B)成分〕	0.1g
シアニン染料A〔(B+C)成分〕	0.15g
テトラヒドロ無水フタル酸〔(D)成分〕	0.05g
p-トルエンスルホン酸	0.002g
ビクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレン	
スルホン酸アニオンにした染料	0.02g
フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、	
大日本インキ化学工業(株)製)	0.05g
γ-ブチルラクトン	8g
メチルエチルケトン	8g
1-メトキシ-2-プロパノール	4g

## 【0081】実施例5

\*<sup>2</sup> になるよう塗布し、平版印刷版を得た。得られた基板に以下の感光液5を塗布量が1.8g/m<sup>2</sup>

## 感光液5

m, p-クレゾールノボラック(m/p比=6/4、	
重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)	
〔(A)成分〕	0.3g
共重合体2〔(A)成分〕	0.7g
シアニン染料A〔(B+C)成分〕	0.1g
無水マレイン酸〔(D)成分〕	0.05g
p-トルエンスルホン酸	0.003g
ビクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレン	
スルホン酸アニオンにした染料	0.02g
フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、	
大日本インキ化学工業(株)製)	0.05g
γ-ブチルラクトン	6g
メチルエチルケトン	8g
1-メトキシ-2-プロパノール	6g

## 【0082】比較例1

実施例1において、感光液1に配合されたテトラヒドロ無水フタル酸を除いた以外は、実施例1とまったく同様にして平版印刷版を得た。

【0083】〔平版印刷版の性能評価〕前記のようにして作成した実施例1～5、比較例1の平版印刷版について、下記の基準により性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0084】(感度)得られた平版印刷版を、出力50 40 0mW、波長830nm、ビーム径17μm(1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機(富士写真フイルム(株)製:「PSプロセッサ-900VR」)を用いて現像した。その際、DP-4は1:8で希釈したものを使用し、その現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザの照射エネルギーを求めて、これを感度とした。

(経時安定性-感度低下)得られた平版印刷版を、温度 50

35℃、湿度85%に24時間放置した後、前記現像液、DP-4、1:8で希釈したもので現像し、前記と同様に感度を求めた。これを経時前に同じ条件で現像したときの感度と比較して経時安定性を評価した。その差が小さい(感度低下が少ない)ほど経時安定性が良好であり、20mJ/cm<sup>2</sup>以下であれば、実用可能なレベルである。

## 【0085】

【表1】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	経時後 の感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	感度低下
実施例1	150	160	0
実施例2	140	150	0
実施例3	160	170	0
実施例4	150	160	10
実施例5	180	180	0
比較例1	150	200	50

【0086】表1から、本発明の製版方法により得られ\*

\*た平版印刷版は、感度及び経時安定性に優れ、現像性の経時的な低下が少ないことがわかる。一方、感光層の感光性組成物中に(D)成分である環状酸無水物を配合しなかった原版を用いて製版したものは感度変動を起こし、経時安定性に劣ることがわかる。

【0087】

【発明の効果】本発明の平版印刷版の製版方法によれば、アルカリ水溶液可溶性高分子化合物の画像形成性の低さが改善され、取扱い場所に制限がなく、且つ、経時的な感度低下が少ない平版印刷版を、赤外線レーザを用いたダイレクト製版により容易に得られるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/039

識別記号

F I

G03F 7/039